

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-097914

(43)Date of publication of application : 05.04.2002

(51)Int.Cl. F01L 3/02
C23C 8/10
F01L 3/24
// B21J 5/00

(21)Application number : 2001-025415

(71)Applicant : FUJI OOX INC

(22)Date of filing : 01.02.2001

(72)Inventor : HIROSE MASAHIRO
ASANUMA HIROAKI

(30)Priority

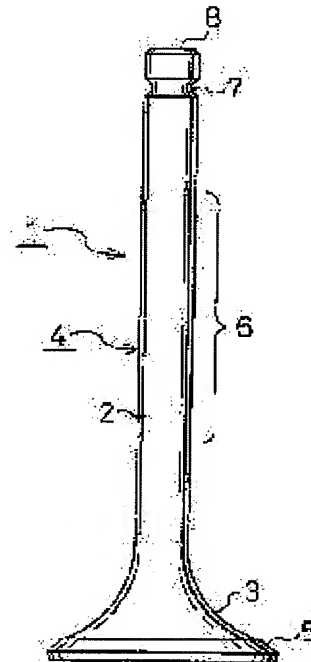
Priority number : 2000217507 Priority date : 18.07.2000 Priority country : JP

(54) ENGINE VALVE MADE OF TITANIUM ALLOY AND METHOD OF MANUFACTURING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an engine valve made of titanium alloy and method of manufacturing it, which can improve the abrasion resistance of the surface of a valve body made of a titanium alloy without surface treatment such as nitriding and plating.

SOLUTION: An oxygen diffused layer or an oxygen diffused and carbonized layer is formed on the surface for which at least abrasion resistance is required in the valve body 4 made of titanium alloy, in which a mushroom section 3 is connected to one end of the shaft section 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-97914

(P2002-97914A)

(43) 公開日 平成14年4月5日 (2002.4.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
F 0 1 L 3/02		F 0 1 L 3/02	J 4 E 0 8 7
			G
C 2 3 C 8/10		C 2 3 C 8/10	
F 0 1 L 3/24		F 0 1 L 3/24	D
// B 2 1 J 5/00		B 2 1 J 5/00	E
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-25415(P2001-25415)
(22) 出願日 平成13年2月1日 (2001.2.1)
(31) 優先権主張番号 特願2000-217507(P2000-217507)
(32) 優先日 平成12年7月18日 (2000.7.18)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

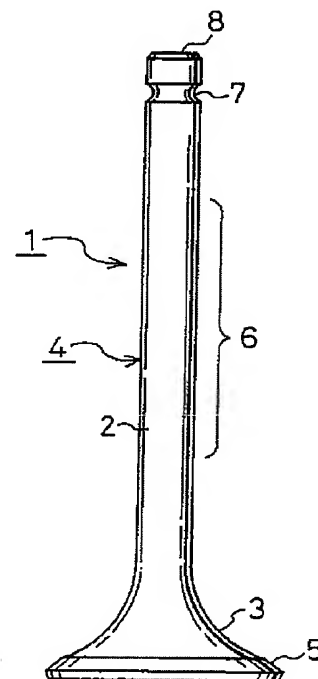
(71) 出願人 000237123
フジオーゼックス株式会社
神奈川県藤沢市円行一丁目22番地の1
(72) 発明者 廣瀬 正仁
神奈川県藤沢市円行一丁目22番地の1 フ
ジオーゼックス株式会社内
(72) 発明者 浅沼 宏昭
神奈川県藤沢市円行一丁目22番地の1 フ
ジオーゼックス株式会社内
(74) 代理人 100060759
弁理士 竹沢 荘一 (外2名)
Fターム(参考) 4E087 BA05 CB01 HA67

(54) 【発明の名称】 チタン合金製エンジンバルブ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 チタン合金よりなるバルブ本体の表面の耐摩耗性を、窒化やメッキ等の表面処理によることなく、向上させることができるようにしたチタン合金製エンジンバルブ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 軸部2の一端に傘部3が連設されたチタン合金よりなるバルブ本体4における少なくとも耐摩耗性が要求される表面に、酸素拡散層または酸素拡散及び浸炭層を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 軸部の一端に傘部が連設されたチタン合金よりなるバルブ本体の表面に、Ti-O 固溶体よりなる酸素拡散層を形成したことを特徴とするチタン合金製エンジンバルブ。

【請求項 2】 軸部の一端に傘部が連設されたチタン合金よりなるバルブ本体の表面に、Ti-O-C 固溶体よりなる酸素及び炭素の拡散層を形成したことを特徴とするチタン合金製エンジンバルブ。

【請求項 3】 拡散層の厚さを、バルブ本体の表面から少なくとも $50\mu\text{m}$ とした請求項 1 または 2 記載のチタン合金製エンジンバルブ。

【請求項 4】 拡散層における酸素濃度(全原子数に対する酸素原子の割合)を、 $4\sim 12\%$ とした請求項 1～3 のいずれかに記載のチタン合金製エンジンバルブ。

【請求項 5】 拡散層における炭素濃度を、 $4\sim 6\%$ とした請求項 2、または請求項 2 に従属する請求項 3 または 4 に記載のチタン合金製エンジンバルブ。

【請求項 6】 バルブ本体を、 α 相、 $\alpha + \beta$ 相又は β 相のいずれかよりなるチタン合金により形成した請求項 1～5 のいずれかに記載のチタン合金製エンジンバルブ。

【請求項 7】 軸部の一端に傘部が連設された形状としたチタン合金よりなるバルブ本体を、チタン酸化物を形成する化学量論的より少ない酸素を含む雰囲気において、チタン合金の β 変態点より低い温度で所定時間加熱することにより、バルブ本体の表面より酸素原子を浸透させて、Ti-O 固溶体よりなる酸素拡散層を形成し、バルブ本体の表面を強化することを特徴とするチタン合金製エンジンバルブの製造方法。

【請求項 8】 雰囲気中の酸素の濃度を、バルブ本体の表面積に対して、 $1.10 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \sim 1.47 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ とし、かつ雰囲気を真空中に近い状態とした請求項 7 記載のチタン合金製エンジンバルブの製造方法。

【請求項 9】 バルブ本体の加熱温度を、 $700\sim 840^\circ\text{C}$ とした請求項 7 または 8 記載のチタン合金製エンジンバルブの製造方法。

【請求項 10】 加熱時間を、 $1\sim 4$ 時間とした請求項 7～9 のいずれかに記載のチタン合金製エンジンバルブの製造方法。

【請求項 11】 軸部の一端に傘部が連設された形状としたチタン合金よりなるバルブ本体を、チタン酸化物を形成する化学量論的より少ない酸素と、浸炭ガスとを含むプラズマ真空炉内において、チタン合金の β 変態点より低い温度で所定時間加熱保持することにより、バルブ本体の表面より酸素原子と炭素原子とを浸透させて、Ti-O-C 固溶体よりなる酸素及び炭素の拡散層を形成し、バルブ本体の表面を強化することを特徴とするチタン合金製エンジンバルブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、他の動弁部品と接触する部分等の耐摩耗性を向上させたチタン合金製エンジンバルブ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、動弁系の慣性質量を軽減して、エンジン性能を向上させる目的から、エンジンの吸、排気バルブを、従来の耐熱鋼に代えて、チタン合金により形成する試みがなされている。しかし、チタンは、活性を有するため、他の金属と凝着を起こし易く、また耐摩耗性も十分ではない。

【0003】 そのため、チタン合金製のバルブの表面に、窒化や酸化(例えば特許第 3022015 号公報参照)又は浸炭処理(例えば特許第 2909361 号公報参照)を施したり、Ni メッキ等による表面処理を施すなどして、その耐摩耗性を向上させているのが通例である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記窒化や酸化処理を施したバルブは、十分な耐摩耗性を有しているが、硬質となり過ぎるため、相手側部材に対する攻撃性が大きい。そのため、バルブと接触する他の動弁系部品の材質を変更するなどの対策を講じなくてはならず、コスト高となる。

【0005】 また、酸化処理は、通常、空気又は酸素が十分に供給された雰囲気においてワークを高温($750\sim 850^\circ\text{C}$)に保持して行われるため、酸素の拡散浸透速度が早く、表面には硬くて脆い酸化物層(TiO_2 、 Ti_2O_3 等)が生成され、それが剥離し易くなる。

【0006】 バルブの表面に単に浸炭処理を施したのみでは、十分な耐摩耗性を得ることは難しい。Ni メッキ等の表面処理を施したバルブは、耐熱性が十分ではなく、排気バルブとして使用するには不適当である。

【0007】 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、雰囲気中の酸素量を最適に調整することにより、酸化物を生成することなく、表面の耐摩耗性を大幅に向上させようとした、チタン合金製エンジンバルブ及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明によると、上記課題は次のようにして解決される。

【0009】 (1) チタン合金製エンジンバルブにおいて、軸部の一端に傘部が連設されたチタン合金よりなるバルブ本体の表面に、Ti-O 固溶体よりなる酸素拡散層を形成する。

【0010】 (2) 軸部の一端に傘部が連設されたチタン合金よりなるバルブ本体の表面に、Ti-O-C 固溶体よりなる酸素及び炭素の拡散層を形成する。

【0011】 (3) 上記(1)または(2)項において、拡散層の厚さを、バルブ本体の表面から少なくとも $50\mu\text{m}$ とする。

【0012】 (4) 上記(1)～(3)項のいずれかにおい

て、拡散層における酸素濃度(全原子数に対する酸素原子の割合)を、4～12%とする。

【0013】(5) 上記(2)、または(2)に従属する(3)または(4)において、拡散層における炭素濃度を、4～6%とする。

【0014】(6) 上記(1)～(5)項のいずれかにおいて、バルブ本体を、 α 相、 $\alpha + \beta$ 相又は β 相のいずれかよりなるチタン合金により形成する。

【0015】(7) チタン合金製エンジンバルブの製造方法において、軸部の一端に傘部が連設された形状としたチタン合金よりなるバルブ本体を、チタン酸化物を形成する化学量論的より少ない酸素を含む雰囲気において、チタン合金の β 変態点より低い温度で所定時間加熱することにより、バルブ本体の表面より酸素原子を浸透させて、Ti-O固溶体よりなる酸素拡散層を形成し、バルブ本体の表面を強化する。

【0016】(8) 上記(7)項において、雰囲気中の酸素の濃度を、バルブ本体の表面積に対して、 $1.10 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \sim 1.47 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ とし、かつ雰囲気を真空中に近い状態とする。

【0017】(9) 上記(7)または(8)項において、バルブ本体の加熱温度を、700～840℃とする。

【0018】(10) 上記(7)～(9)項のいずれかにおいて、加熱時間を、1～4時間とする。

【0019】(11) 軸部の一端に傘部が連設された形状としたチタン合金よりなるバルブ本体を、チタン酸化物を形成する化学量論的より少ない酸素と、浸炭ガスとを含むプラズマ真空炉内において、チタン合金の β 変態点より低い温度で所定時間加熱保持することにより、バルブ本体の表面より酸素原子と炭素原子とを浸透させて、Ti-O-C固溶体よりなる酸素及び炭素の拡散層を形成し、バルブ本体の表面を強化する。

【0020】上記(3)～(5)項のようにしたのは、少なくともそれらの値としたときの効果が実験により確認されているからである。

【0021】上記(7)項及び(11)項において、雰囲気中に含める酸素の量を、チタン酸化物を形成する化学量論的より少なくしたのは、チタン酸化物を形成させないようにするためであり、また、加熱温度をチタン合金の β 変態点より低い温度としたのは、チタン合金の組織が針状化して靱性が低下するのを防止するためである。

【0022】上記(8)項のように、酸素濃度を、 $1.10 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \sim 1.47 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ としたのは、 $1.10 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ 以下であると、表面の硬さが十分でなく、 $1.47 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ 以上であると、酸素がTiと化合して、チタン酸化物を生成し、表面に酸化膜を形成してしまうからである。

【0023】上記(9)項のように、バルブ本体の加熱温度を、700～840℃としたのは、700℃以下であると、酸素の拡散浸透が十分に行われなため、硬さが十

分でなく、850℃以上であると、エンジンバルブが変形してしまうので、実用に適さないからである。そのうち、750℃～800℃とするのが好ましい。

【0024】上記(10)項のように、加熱時間を、1～4時間としたのは、1時間以下であると、硬さが十分でなく、4時間以上であると、処理時間が長くなり、バルブの生産性が低下するからである。そのうち、2～3時間とするのがより好ましい。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を、図面に基づいて説明する。図1は、本発明のチタン合金製エンジンバルブ(1)を示すもので、軸部(2)の下端に傘部(3)が連設されたバルブ本体(4)は、 $\alpha + \beta$ 相よりなるTi-6Al-4Vであるチタン合金で作られている。その他に、 α 相よりなるTi-5Al-2.5Sn系合金、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo系合金、 β 相を少量(10%以下)含有する $\alpha + \beta$ 相(Near α)よりなるTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo、Ti-8Al-1Mo-1V系合金、又は β 相よりなるTi-13V-11Cr-3Al、Ti-15Mo-5Zr-3Al系合金により形成されていてもよい。

【0026】バルブ本体(4)における耐摩耗性が要求される部分、すなわち、弁フェース部(5)、軸部(2)におけるバルブガイド(図示略)との摺接部(6)、コッタ溝(7)、及び軸端面(8)の表面を硬化するために、次のようにして表面処理を施した。

【0027】図2に示すように、上述した各種のチタン合金により形成したエンジンバルブ(1)を、真空加熱炉(9)内に挿入し、酸素濃度、時間、温度を、表1に示すように定めて、バルブ本体(4)の表面に酸素拡散層が形成されるようにした。酸素濃度は、チタン酸化物を形成させないようにするため、チタン酸化物を形成する化学量論的より少なく設定した。また、加熱温度は、チタン合金の β 変態点(995℃)より低い温度に設定した。それは、チタン合金の組織が針状化して靱性が低下するのを防止するためである。

【0028】(実施例1) $1.10 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ の酸素濃度及び750℃の温度で、4時間加熱したのち、窒素ガスにより常温まで、強制冷却した。硬度は、良で、変形は小であった。

(実施例2) $1.83 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ の酸素濃度及び800℃の温度で、3時間加熱したのち、窒素ガスにより常温まで、強制冷却した。硬度は、良で、変形は小であった。

(実施例3) $1.42 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ の酸素濃度及び700℃の温度で、2時間加熱したのち、窒素ガスにより常温まで、強制冷却した。硬度は、良で、変形は小であった。

(実施例4) $1.47 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ の酸素濃度及び800℃の温度で、3時間加熱したのち、窒素ガスにより常温まで、強制冷却した。硬度は、良で、変形は小であった。

【0029】以下は比較例である。

(比較例 1) 1.08×10^{-7} g/cm² の酸素濃度及び 700℃ の温度で、2 時間加熱したのち、窒素ガスにより常温まで、強制冷却した。変形は小であったが、硬度が不適であった。

(比較例 2) 1.50×10^{-6} g/cm² の酸素濃度及び 800℃ の温度で、3 時間加熱したのち、窒素ガスにより常温まで、強制冷却した。変形は小であったが、酸素濃度が高*

* 過ぎたために、O が Ti と化合し、バルブ表面に TiO₂ よりなる酸化膜が形成された。

(比較例 3) 1.40×10^{-6} g/cm² の酸素濃度及び 850℃ の温度で、2 時間加熱したのち、窒素ガスにより常温まで、強制冷却した。温度が高過ぎたために、バルブの変形量が大きく、実用に適さなかった。

【0030】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
酸素濃度 (g/cm ²)	1.10×10^{-7}	2.83×10^{-7}	1.42×10^{-6}	1.47×10^{-6}	1.08×10^{-7}	1.50×10^{-6}	1.40×10^{-6}
温度	750	800	700	800	700	800	850
時間	4	3	2	3	2	3	2
硬度	良	良	良	良	不適	酸化膜形成	
変形	小	小	小	小	小	小	大

【0031】図 3 は、本発明による実施例 1～4 において、電界放射型オージェ電子分光装置により、各深さにおいて測定した酸素濃度の平均値を示している。横軸は、エンジンバルブの表面からの深さを、縦軸は酸素濃度を示している。酸素濃度の単位「atomic%」とは、「分析された全原子数に対しての酸素原子の割合」を意味する。

【0032】また、微小部 X 線回析装置による X 線回析の結果から、チタンの酸化物は確認されず、酸素原子がチタンと化合せずに、酸素原子のままで、チタン原子と侵入型固溶体を形成していることが確認されている。

【0033】図 6 は、実施例 1～4 のエンジンバルブ (1) における軸部の断面の硬度分布と、同一素材よりなる未処理バルブにおける軸部の断面の硬度分布とをマイクロビッカース硬度計 (島津製作所社製) により測定したときの測定結果を示す。

【0034】この硬度分布図から明らかなように、未処理バルブの、深さ 50 μm までの硬さが、概ね 350 HV 前後であるのに対し、本発明のバルブ (1) の硬さは全体的に高く、特に、ほぼ 15 μm までの表層の硬さは、約 500～630 HV 前後あり、極めて高い硬度を有することが確認された。

【0035】エンジンバルブ (1) に要求される耐摩耗性及び硬度は、ほぼ 50 μm 程度の深さまでであり、図 3 と図 4 から、表面から約 50 μm までの深さの部分における酸素濃度を、約 12～4% の範囲とすれば、十分な耐摩耗性及び硬度が得られることがわかる。

【0036】なお、表面の酸素濃度を 12% を超えるようにすると、硬度は向上するが、脆くなるため、その数値を上限とするのが好ましい。

【0037】次に、バルブ本体 (4) の表面に、酸素拡散と浸炭とが共存する層を形成する表面処理方法について説明する。この方法は、軸部の一端に傘部が連設された

形状としたチタン合金よりなるバルブ本体を、チタン酸化物を形成する化学量論的より少ない酸素と、浸炭ガスを含むプラズマ真空炉内において、チタン合金の β 変態点より低い温度で所定時間加熱保持することにより、バルブ本体の表面より酸素原子と炭素原子とを浸透させて、Ti-O-C 固溶体よりなる酸素と炭素との拡散層 (以下酸素拡散及び浸炭層という) を形成し、バルブ本体の表面を強化する方法である。

【0038】(実施例 5) Ti-6Al-4V 系チタン合金を熱間鍛造して、上記形状のバルブ本体 (4) を成形した後、これを図 4 に示すようなプラズマ真空浸炭炉 (10) に挿入し、炉内を上記実施例 2 と同様の酸素濃度、すなわち 1.83×10^{-7} g/cm² の酸素濃度とし、約 800℃ の温度で、3 時間加熱する。

【0039】次いで、炉内に浸炭ガスとしてプロパンガスを導入し、炉内でグロー放電させて、イオン浸炭処理を行ない、その後窒素ガスにより常温まで強制冷却した。硬度は、良で、変形は小であった。

【0040】このようにして得られたエンジンバルブ (1) の表面からの深さと酸素濃度及び炭素濃度の関係を図 5 に、また軸部の断面硬度分布を図 7 に示している。

【0041】微小部 X 線回析装置の X 線回析の結果によると、バルブ本体 (4) の表面には炭化チタンは確認されているが、チタンの酸化物は確認されていないことから、それと図 5 とから、酸素原子はチタンと化合せずに、酸素原子のままで、また炭素原子も一部はチタンと化合して炭化チタンとなるが、残部は炭素原子のままで、チタン原子と侵入型固溶体を形成していることがうかがえる。

【0042】また、図 7 から、実施例 5 のものでは、比較例である同一素材よりなる未処理バルブに比して、全体的に硬度が高く、特に、表面からほぼ 15 μm までの深さの硬さを、ほぼ 530 HV の均一な値に維持できて

いることがわかる。これによって、相手攻撃性の緩和と、耐摩耗性の向上との両方を達成することができた。

【0043】さらに、図6と図7とを比較すると、表層付近の硬度が図7の方が図6よりも低下しており、このことから、酸素拡散層に浸炭を施すと、表層が硬質となり過ぎるのが防止され、相手攻撃性が緩和されることがうかがえる。

【0044】本願の発明者らは、上記の要領で、酸素拡散層を形成したものと、酸素拡散及び浸炭層を形成した試験片を、上記Ti-6Al-4V系合金と、ニアα相のTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo系合金とを素材として2種類製作し、摩耗試験を行った。

【0045】まず、摩耗試験機の概略と試験方法について説明する。図8は、クロスバー摩耗試験機と称されているもので、水平をなすモータ(11)と、その回転軸(11a)の先端の直上に、軸線同士が直交するように上下動可能に設けられた、試験片の固定治具(12)と、この固定治具(12)上に載置される錘(13)とからなっている。

【0046】試験方法としては、まず回転軸(11a)の先端部に、相手部材としてのスチール製(例えば焼結金属)の円板状のチップ(14)を、外周面を平滑に研磨するとともに、脱脂処理を施して同心状に取付ける。

【0047】ついで、固定治具(12)の下面に、脱脂処理された、下端面が平滑な軸状の試験片(15)を取付けたのち、その下端面の外周部寄りを、チップ(14)の上端面に接触させる。

【0048】ついで、固定治具(11)の上面に1Kgの錘(13)を載せてモータ(11)を作動させ、チップ(14)を一定速度で回転させる。錘(13)は、チップ(14)と試験片(15)との摺接部が、50mに相当する距離を摺動する毎(モータの回転数とチップの外径により検出する)に、50gずつ追加していく。

【0049】試験は、試験片(15)におけるチップ(14)との接触面に焼き付きやかじり等が発生するか、又は350m摺動したところで終了する。

【0050】上記試験方法により得られた結果を図9に示す。図9において、比較例1である(A)及び(B)は、それぞれ、表面処理を施していないTi-6Al-4V系合金とTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo系合金、比較例2である(C)及び(D)は、それぞれ、上記と同じ合金に酸化処理を施したもの、本発明の(E)及び(F)は、同じく上記と同一合金に酸素拡散層のみを形成したもの、本発明の(G)及び(H)は、同じく上記と同一合金に酸素拡散及び浸炭層を形成したものを示している。

【0051】図9から明らかなように、本発明を適用して製作した試験片(E)～(H)における焼き付き等発生摺動距離は、表面処理を施していない比較例1よりも大幅に延びており、かつ酸化処理を施した比較例2のものと同様、350mまで摺動させても、焼き付き等の発生は

なく、極めて高い耐摩耗性を有することが実証された。従って、エンジンバルブ(1)についても、各部の耐摩耗性が大幅に高まることは明らかである。

【0052】また、本願の発明者らは、図10に示すように、上述のような各処理を施した直径6mmの丸棒よりなる試験片(16)を製作し、その両端を支点として中央に荷重を加え、その部分を約1mm撓ませる曲げ試験を行い、そのときの表層の状態を調査した。

【0053】その結果、酸化処理を施した試験片(16)では、表層に剥離が生じ、酸素拡散層のみの試験片(16)では、表層にクラックが発生し、酸素拡散及び浸炭層を施した試験片(16)の表層には、何ら異常が認められなかった。

【0054】この結果を考察すると、酸化処理を施した試験片については、従来技術において説明したように、表層に生成された硬くて脆い酸化物が剥離したものと考えられ、酸素拡散層のみのものは、表層の硬度が高くなり過ぎた結果のクラックと考えられ、また酸素拡散及び浸炭層を施したもののについては、表層の硬度が若干低下したことによる効果と考えられる。

【0055】以上説明したように、本発明においては、バルブ本体の表面に酸素拡散層、又は酸素拡散と浸炭とをほぼ同時に行った酸素拡散及び浸炭層を形成することにより、表層の硬度及び耐摩耗性を大幅に高めうるので、エンジンバルブの耐久性が向上し、かつ従来困難であった排気バルブにも使用可能となる。特に、酸素拡散と浸炭とを同時に行うと、相手攻撃性の緩和と、エンジンバルブに要求される耐摩耗性(硬さ)の向上とを両立させることができる。なお、本発明は、バルブ本体の素材がTi-A1の金属間化合物よりなるものにおいても適用することができる。

【0056】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、従来のような窒化や酸化、浸炭、メッキ等の表面処理によることなく、必要な部分の耐摩耗性を大幅に高めることができ、チタン合金製エンジンバルブの耐久性を向上させうる。

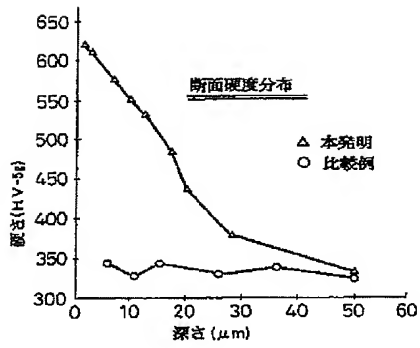
【0057】請求項2記載の発明によれば、上記請求項1の効果に加えて、表層の硬度を酸素拡散層のみの場合よりも若干低下させうるので、相手攻撃性の小さいバルブが得られる。

【0058】請求項3～5記載の各発明によれば、請求項1及び2の効果をより確実なものとすることができる。

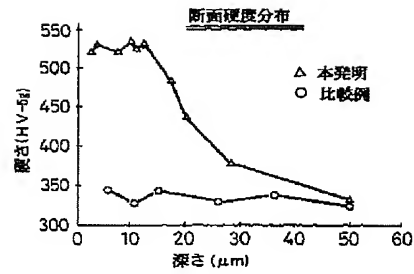
【0059】請求項6記載の発明によれば、バルブ本体の素材自体の引張延性や疲労強度が高いので、強靱で長寿命のエンジンバルブが得られる。

【0060】請求項7記載の発明によれば、バルブ本体を針状組織化させたり、表面に酸化物(TiO₂等)を形成させたりすることなく、表面に酸素拡散層を容易に

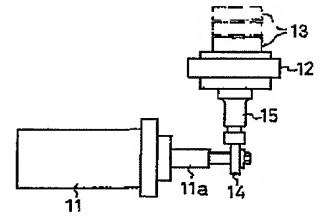
【図 6】



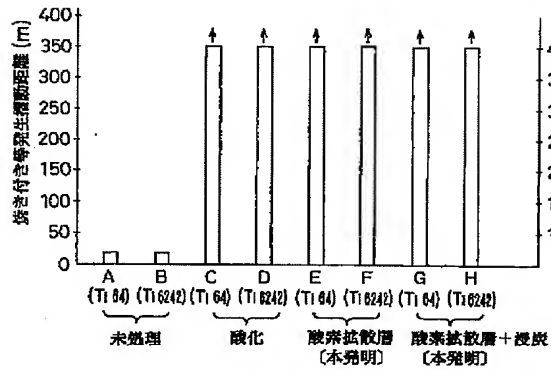
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

